

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-279394

(43)公開日 平成8年(1996)10月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 05 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

H 05 B 33/14

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全22頁)

(21)出願番号 特願平7-299111

(22)出願日 平成7年(1995)10月24日

(31)優先権主張番号 特願平7-41267

(32)優先日 平7(1995)2月6日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 荻田暢

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(72)発明者 松浦正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(72)発明者 東海林弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

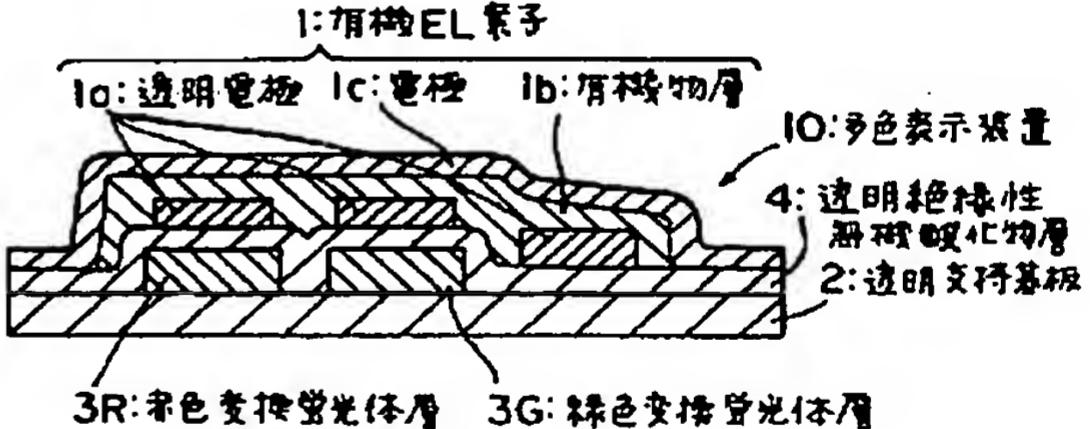
(74)代理人 弁理士 渡辺喜平 (外1名)

(54)【発明の名称】 多色発光装置およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた発光寿命を有するとともに、優れた視野角特性を有する有機EL素子を用いた多色発光装置を提供する。

【解決手段】 透明支持基板2に平面的に分離配置された蛍光体層3と、この蛍光体層3の上面または上方に蛍光体層3と対応して配設された有機EL素子1との間に、厚さが0.01~200μmの透明な絶縁性無機酸化物層4を配設する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持基板と、その透明支持基板上に平面的に分離配置した蛍光体層と、その蛍光体層の上面または上方に配設した有機エレクトロルミネッセンス

(EL) 素子とを有し、その蛍光体層のそれぞれが有機EL素子からの発光を吸収して異なった可視光の蛍光を発光し得るように蛍光体層と有機EL素子の透明電極又は電極とを対応して配設した多色発光装置において、前記蛍光体層と有機EL素子との間に、厚さが0.01～200μmの透明な絶縁性無機酸化物層を配設することを特徴とする多色発光装置。

【請求項2】 前記蛍光体層と透明な絶縁性無機酸化物層との間に、透明な蛍光体保護層および/または透明な接着層を配設してなることを特徴とする請求項1記載の多色発光装置。

【請求項3】 前記透明な絶縁性無機酸化物が、透明な絶縁性のガラス板であることを特徴とする請求項1または2記載の多色発光装置。

【請求項4】 前記透明な絶縁性無機酸化物が、酸化シリコン、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の多色発光装置。

【請求項5】 前記透明な絶縁性無機酸化物が、酸化シリコン、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜してなるものであることを特徴とする請求項1または2記載の多色発光装置。

【請求項6】 透明支持基板上に、有機EL素子の発光を吸収して異なった可視光の蛍光を発光する蛍光体層を平面的に分離配置し、この蛍光体層の上面または上方に有機EL素子をその透明電極又は電極が蛍光体層に対応するように配設する多色発光装置の製造方法において、

(A) 透明支持基板上に蛍光体層を平面的に分離配置する工程、(B) 蛍光体層上、および蛍光体層が平面的に分離配設された透明支持基板上に、透明な蛍光体保護層および/または透明な接着層を配設する工程、(C) 有機EL素子の透明電極を形成した、又は透明電極を形成する予定の、厚さ1～200μmの透明な絶縁性のガラス板、または酸化シリコン、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したものを、前記透明な蛍光体保護層または透明な接着層上に接合する工程、および(D) 透明電極が形成されたガラス板上に有機EL素子の有機物層および電極を順次積層する工程、を有することを特徴とする多色発光装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多色発光装置およ

びその製造方法に関する。さらに詳しくは各種発光型のマルチカラーまたはフルカラーの薄型ディスプレイに好適に用いられる多色発光装置およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子という)は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体のため耐衝撃性に優れるという特徴を有しており、現在、無機、有機化合物を発光層に用いた様々なEL素子が提案され、実用化が試みられている。この実用化の一つとして、EL素子を用いた多色発光装置を挙げることができる。この多色発光装置としては、まず白色発光の無機EL素子に三原色(赤、緑、青)のカラーフィルタを設置したもの、三原色の無機EL素子を順次パターニングして三原色EL素子を平面に分離配置しての発光を行なったものがある(Semicond. Sci. Technol. 6(1991)305-323)。しかしながら、白色光を三原色のカラーフィルタで分解すると、三原色の一色の発光効率が、高々白色のその3分の1(33%)に限定されてしまうという問題があった。さらに、白色光を効率よく発光させることができる素子そのものは、まだ得られていないのが現状である。

【0003】 一方、EL素子のパターニングにはフォトリソグラフィー法が使用されているが、このようなウェットプロセスではEL素子の効率および安定性の低下が甚だしいことが知られている。従って、近年では、有機EL素子の発光部分に対応する部分(積層または並列)に、有機EL素子の発光を吸収して可視光の蛍光を発光する蛍光体層を設置する技術が開示されている(特開平3-152897号公報)。この技術によれば、例えば有機EL素子の青色または青緑色の発光に対し、より長波長の可視光への蛍光に変換が可能である。この技術の応用として緑または赤色に変換できる蛍光体層を平面的に分離配置した多色(三原色)発光装置が開示されている(特開平5-258860号公報)。

【0004】 ここで、蛍光体層を設置するメリットは、カラーフィルタを設置した場合と比較して高効率の多色発光が期待できることにある。すなわち、有機EL素子からの青色発光に対して、特に緑色への変換蛍光体の青色発光の吸収効率が少なくとも80%以上であるとして、次に吸収した光に対して少なくとも80%以上の効率で蛍光を発光する各種の蛍光材料が知られている。従って、80%の吸収効率と80%の蛍光効率とを仮定すると、有機EL素子の青色発光の64%が長波長の可視光に変換することができる計算になる。

【0005】 このようにして有機EL素子と蛍光体層を用いて多色発光装置を得ることができるが、特開平5-258860号公報によると、その多色発光装置の構成として以下のように提案している。すなわち、図7に示すように透明基板上に有機EL素子の発光を吸収してそ

れぞれ緑色、赤色の蛍光を発光する蛍光体を平面的に分離配置し、その蛍光体を含む透明基板上に有機モノマーまたはポリマーの重合および／または架橋物、ゾルゲルガラス技法による透明な電気絶縁性硬質平面化層（保護層）をスピニキャストして積層し、その平面化層上に有機EL素子の透明電極を配置している。また、別の構成として、透明な電気絶縁性である平坦な硬質要素を蛍光体上にスピニキャストする代わりに、単に蛍光体表面に配置したり、基板の上面に蛍光体を付着させる代わりに平面化層の機能を発揮する硬質要素の下面に蛍光体を付着させることも挙げられているが、図7の構成の方が好みないと記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、図7に示す構成の場合、有機モノマーまたはポリマーの重合および／または架橋物の平面化層上に有機EL素子の透明電極を配置しただけでは、平面化層の有機物に微量に吸着または含まれている水蒸気、酸素またはモノマー等のガスによって、有機EL素子の発光寿命を著しく低下させ、不均一な発光とならざるを得ないという問題があった。また、ゾルゲルガラス技法による平面化層の作製には通常400°C以上の高温処理が必要で、このため、有機物の蛍光体を劣化させることになる。そこで、蛍光体を劣化させない熱処理（最大250°C程度）で、ゾルゲルガラス平面化層を作製すると、水又は有機物が残存しているため、先と同じ理由で、有機EL素子の発光寿命を著しく低下させるという問題があった。また、前記の別構成の場合、硬質要素について明確な説明が必ずしも十分になされなかった。

【0007】一方、無機EL素子のガラス基板の裏面にカラーフィルタを印刷したガラス板を載置する方法が開示されている（特開昭57-119494号公報）。しかし、この方法では、先に記載したようにカラーフィルタによる発光効率のロスが容易に予想されることに加えて、無機EL素子とカラーフィルタとを独立して製造するため、例えば無機EL素子の基板の厚さを厚くしないと（700μm以上）、基板の、そり、ゆがみの問題が発生し、安定してEL素子を作製することができなかつた。しかもその基板を厚くした結果、カラーフィルタとEL素子とのギャップが広がり、多色発光させる場合、所望の発光色以外の発光色が漏れ出て、視野角が著しく悪化するという問題があつた。

【0008】本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、優れた発光寿命を有するとともに、優れた視野角特性を有する有機EL素子を用いた多色発光装置を提供すること、およびこの多色発光装置を安定に、効率よく製造することができる方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するた

め、本発明によれば、透明支持基板と、その透明支持基板上に平面的に分離配置した蛍光体層と、その蛍光体層の上面または上方に配設した有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子とを有し、その蛍光体層のそれぞれが有機EL素子からの発光を吸収して異なった可視光の蛍光を発光し得るように蛍光体層と有機EL素子の透明電極又は電極とを対応して配設した多色発光装置において、前記蛍光体層と有機EL素子との間に、厚さが0.01～200μmの透明な絶縁性無機酸化物層を配設してなることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0010】また、その好みの態様として、前記蛍光体層と透明な絶縁性無機酸化物層との間に、透明な蛍光体保護層および／または透明な接着層を配設してなることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0011】また、前記透明な絶縁性無機酸化物が、透明な絶縁性のガラス板であることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0012】また、前記透明な絶縁性無機酸化物が、酸化シリコン、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物であることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0013】また、前記透明な絶縁性無機酸化物が、酸化シリコン、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜してなるものであることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0014】さらに、透明支持基板上に、有機EL素子の発光を吸収して異なった可視光の蛍光を発光する蛍光体層を平面的に分離配置し、この蛍光体層の上面または上方に有機EL素子をその透明電極又は電極が蛍光体層に対応するように配設する多色発光装置の製造方法において、（A）透明支持基板上に蛍光体層を平面的に分離配置する工程、（B）蛍光体層上、および蛍光体層が平面的に分離配設された透明支持基板上に、透明な蛍光体保護層および／または透明な接着層を配設する工程、

（C）有機EL素子の透明電極を形成した、又は透明電極を形成する予定の、厚さ1～200μmの透明な絶縁性のガラス板、または酸化シリコン、酸化アルミニウ

ム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したものを、前記透明な蛍光体保護層または透明な接着層上に接合する工程、および

（D）透明電極が形成されたガラス板上に有機EL素子の有機物層および電極を順次積層する工程、を有することを特徴とする多色発光装置の製造方法が提供される。

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の多色発光装置およびその製造方法の実施の形態を説明する。本発明の有機EL多色発光装置としては、有機EL素子の発光（特に

青色または青緑色)が減衰、散乱されず、効率よく蛍光体層に吸収され、かつ、発光した可視光の蛍光が減衰、散乱されず、外部へ取り出せる構成であることが必要である。この観点からすると、具体的には、以下の構成

(1)～(4)を挙げることができる。この構成(1)～(4)は、それぞれ図1～図4に示される。なお、蛍光体による有機EL素子の発光色の変換は、有機EL素子の発光波長よりも長波長の発光色であればよく、以下の赤色、緑色に限定されるものではない。

(1) 透明支持基板/赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層/透明かつ電気絶縁性無機酸化物層/有機EL素子(透明電極/有機物層/電極)

(2) 透明支持基板/赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層/接着層/透明かつ電気絶縁性無機酸化物層/有機EL素子(透明電極/有機物層/電極)

(3) 透明支持基板/赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層/保護層(透明平坦化膜)/接着層/透明かつ電気絶縁性無機酸化物層/有機EL素子(透明電極/有機物層/電極)

(4) 透明支持基板/赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層/保護層(透明平坦化膜)/透明かつ電気絶縁性無機酸化物層/有機EL素子(透明電極/有機物層/電極)

さらに上記構成(1)～(4)に加えて、赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層と透明基板との間に、それぞれ赤色カラーフィルタ、緑色カラーフィルタを配置することにより、それぞれの蛍光体から発光する赤色光、緑色光の色調整をして色純度を高めることもできる。また、赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層と並列に青色カラーフィルタを設置して、有機EL素子の発光色の色調整をして、色純度を高めることもできる。また、図5に示すように前記蛍光体層および/またはカラーフィルタの少なくとも間隙に、ブラックマトリックスを配置し、有機EL素子の発光の漏れ光を遮断して多色発光の一層の視認性を高めることもできる。さらに、図6に示すように、透明かつ電気絶縁性無機酸化物層を二層として、下層の無機酸化物層(例えばソーダー石灰ガラスなど)からの無機イオンの溶出を上層の無機酸化物層で抑え、溶出イオンから有機EL素子を保護することもできる。なお、以上の透明かつ電気絶縁性無機酸化物層の厚さは、本発明では0.01μm以上200μm以下とする。

0.01μm未満とすると、無機酸化物粒子の単層膜に近づき、下層の蛍光体層、保護層等、有機物から発生する劣化ガスを遮断することができない。また、200μmを超えると蛍光体層の精細度にもよるが、有機EL素子の発光が蛍光体層とのギャップから漏れだし多色発光の視野角を狭めて、実用性を低下させる場合がある。以下、本発明の多色発光装置およびその製造方法を各構成要素ごとに具体的に説明する。なお、この構成要素に用いられる材料は最小必要限のものを記載するものであ

り、これに限定されるものではない。

【0016】 1. 有機EL素子

本発明に用いられる有機EL素子としては、近紫外線から青緑色まで発光するものであることが好ましく、この発光を得るためにには、たとえば以下の構造を挙げることができる。基本的に、二つの電極(透明陽極(陽極)と電極(陰極))の間に、有機物層の発光層を挟持した構造として、これに必要に応じて他層を介在させればよい。具体的には、

10 (1) 透明電極(陽極)/発光層/電極(陰極)  
 (2) 透明電極(陽極)/正孔注入層/発光層/電極(陰極)  
 (3) 透明電極(陽極)/発光層/電子注入層/電極(陰極)  
 (4) 透明電極(陽極)/正孔注入層/発光層/電子注入層/電極(陰極)

などの構造を挙げることができる。

【0017】 ①透明電極(陽極)

陽極の材料としては、仕事関数の大きい(4eV以上)

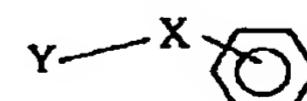
20 金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、Au等の金属、CuI, ITO, SnO<sub>2</sub>, ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。陽極は、蒸着法やスパッタ法等の方法で、所望の基板上に上記材料の薄膜を成膜し、フォトリソグライフィー法で所望の形状でパターニングして陽極のパターンを形成することができる。パターン精度を問わない(100μm以上程度)ならば、上記材料の蒸着やスパッタ時に所望の形状のマスクを介して陽極のパターンを形成することができる。発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きいことが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

【0018】 ②発光層

有機EL素子の発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により次のような化合物が挙げられる。まず、近紫外域から紫色の発光を得る場合には、下記の一般式であらわされる化合物が挙げられる。

40 【0019】

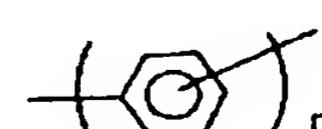
【化1】



【0020】 この一般式において、Xは下記化合物を示す。

【0021】

【化2】



【0022】ここでnは、2、3、4または5である。  
また、Yは下記化合物を示す。

【0023】

【化3】

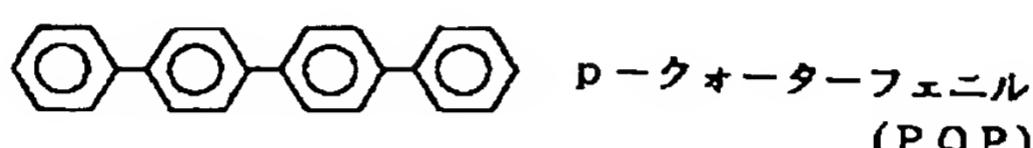


【0024】上記化合物のフェニル基、フェニレン基、  
ナフチル基に炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ  
基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、  
(1)

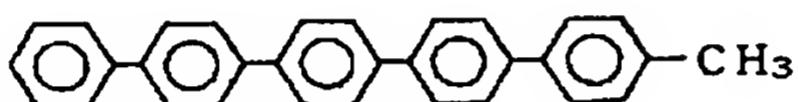
ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基等が単独ま  
たは複数置換したものであってもよい。また、これらは  
互いに結合し、飽和5員環、6員環を形成してもよ。また、  
フェニル基、フェニレン基、ナフチル基にパラ位で  
結合したものが、結合性がよく平滑な蒸着膜の形成のた  
めに好ましい。具体的には以下の化合物である。特に、  
p-クオーターフェニル誘導体、p-クインクフェニル  
誘導体が好ましい。

【0025】

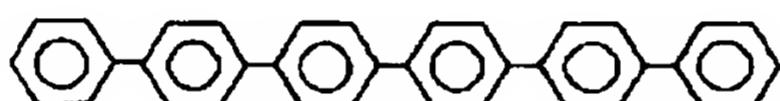
10 【化4】



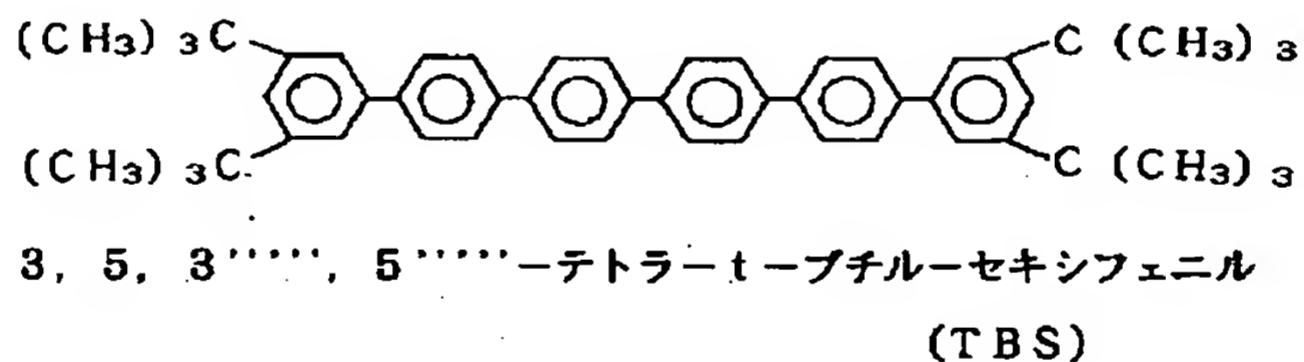
(2)



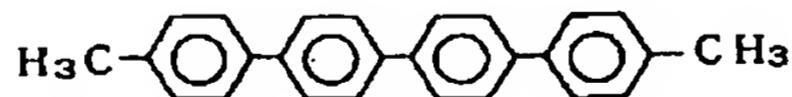
(3)



(4)



(5)

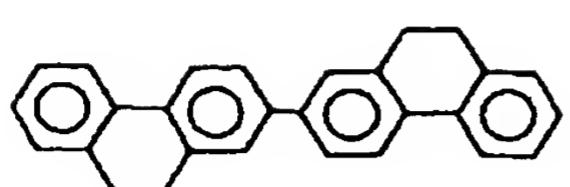


【化5】

(6)

(6)

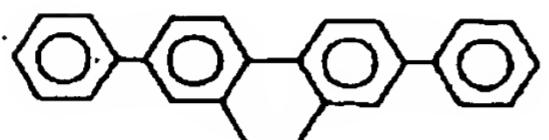
9



【化6】

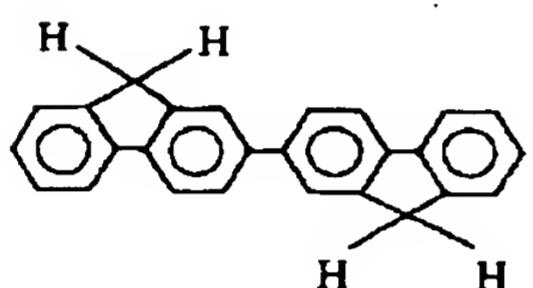
10

(7)



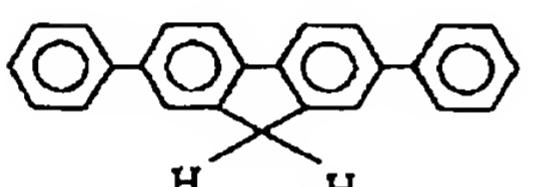
10

(8)



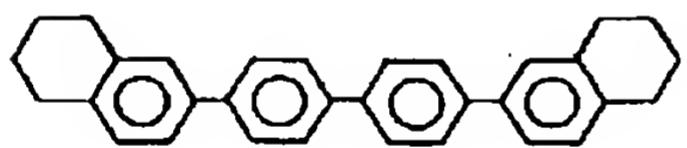
(9)

20



(10)

30

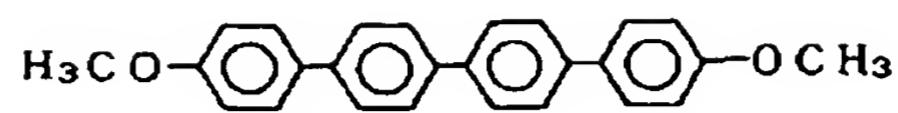


(7)

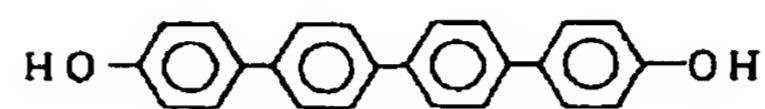
特開平8-279394

11 (11)

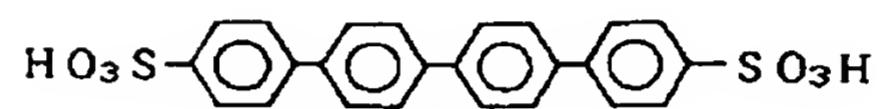
12



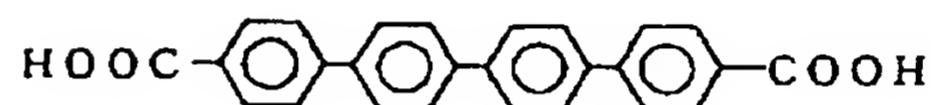
(12)



(13)



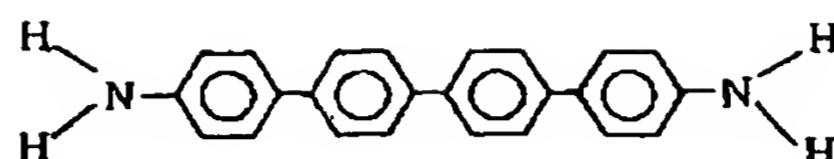
(14)



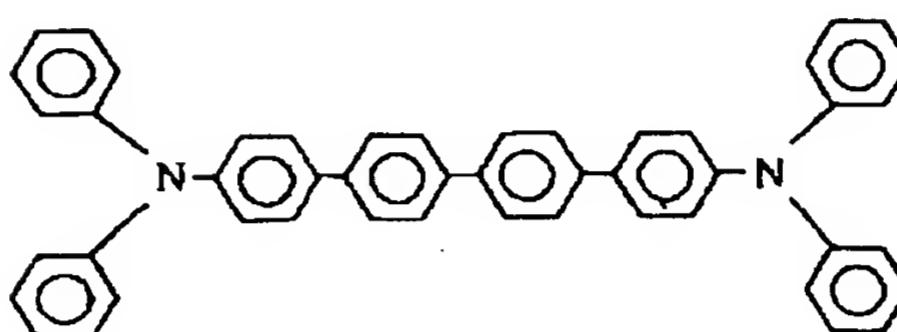
【化7】

13

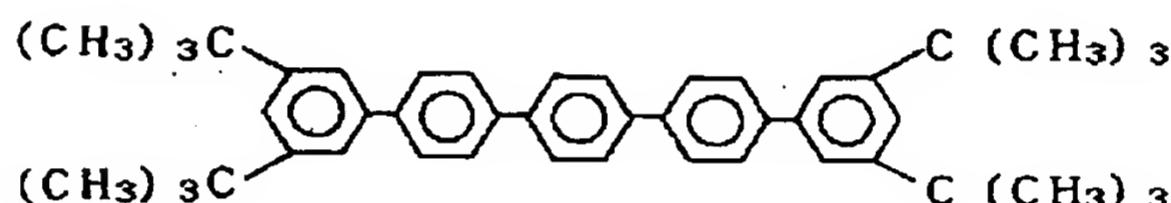
(15)



(16)



(17)



3, 5, 3'', 5''''-テトラ-*t*-ブチル-p-クインクフェニル  
(TBQ)

【0026】次に、青色から青緑色の発光を得るために  
は、例えば、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール  
系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレー  
ト化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を  
挙げることができる。

【0027】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開  
昭59-194393号公報に開示されているものを挙  
げることができる。その代表例としては2, 5-ビス  
(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)  
-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス  
(5, 7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)ス  
チルベン、4, 4'-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル  
-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベ  
ン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベ  
ンゾオキサゾリル)チオフェン、2, 5-ビス[5-  
α, α-ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル]  
チオフェン、2, 5-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル  
-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4ジ  
オフェニルチオフェン、2, 5-ビス(5-メチル-2  
-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4, 4'-ビス  
(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル  
-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)  
フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2

- (4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-d]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2-2'-  
-(p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾ  
ール等のベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベ  
ンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾ  
ール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]  
ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光  
増白剤を挙げることができる。さらに、他の有用な化合  
物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1  
971, 628~637頁および640頁に列挙されて  
いる。

【0028】前記キレート化オキシノイド化合物とし  
ては、例えば特開昭63-295695号公報に開示され  
ているものを用いることができる。その代表例と  
しては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス  
(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ  
[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-  
8-キノリノラート)アルミニウムオキシド、トリス  
(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル  
-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノール  
リチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガ  
リウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシ  
ウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-

キノリノニル) メタン] 等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピントリジョン等を挙げることができる。

【0029】また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているもの用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等を挙げることができる。

【0030】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジン等を挙げることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0031】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0032】本発明では、特に発光層の材料として、芳

香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン、9, 10-アントラセンジイルジルメチリデン、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-t-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、(以下、DTPVB iと略記する)、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下DPVB iと略記する)等、およびそれらの誘導体を挙げることができる。

【0033】さらに、特開平5-258862号公報等に記載されている一般式  $(R_s - Q)_2 - AL - O - L$  であらわされる化合物も挙げられる。(上記式中、Lはベンゼン環を含む炭素原子6~24個の炭化水素であり、O-Lはフェニラート配位子であり、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、R s はアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す)

具体的には、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラ-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)(以下PC-7)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)(以下PC-17)等が挙げられる。その他、特開平6-9953号公報等によるドーピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光を得る方法が挙げられる。この場合、ホストとしては上記に記載した発光材料、ドーパントとしては、青色から緑色にまでの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは上記記載のホストとして用いられているものと同様な蛍光色素を挙げることができる。具体的には、ホストとして芳香族ジメチリデン化合物の発光材料、特に好ましくは例えばDTPVB i、ドーパントとしてはジフェニルアミノスチリルアリーレン、特に好ましくは例えば1, 4-ビス{4-(N, N-ジフェニルアミノ)スチリル}ベンゼン(DPAVB)を挙げることができる。上記前記材料を用いて、発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピントロト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の接着剤と

40 50 材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをス

ピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。このようにして、形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるた、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。すなわち、①注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能、②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電解の力で移動させる機能、③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能、がある。但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあつてもよく、また正孔と電子の移動度であらわされる輸送能に大小があつてもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

#### 【0034】④正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいづれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0035】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体（米国特許3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリールアミン誘導体（米国特許3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,23

2, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドロゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシララン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0036】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0037】上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅（II）、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛（II）、5, 10, 15, 20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニンクロリド、フタロシアニン（無金属）、

ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

【0038】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' - テトラフェニル-4, 4' - ジアミノフェニル、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス-(3-メチルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン(以下TPDと略記する)、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N' - テトラ-p-トリル-4, 4' - ジアミノフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル) - 4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ(4-メトキシフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、N, N, N', N' - テトラフェニル-4, 4' - ジアミノフェニルエーテル、4, 4' - ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ) - 4' - [4(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4' - N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4, 4' - ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(以下NPDと略記する)、また、特開平4-308688号公報で記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスター-バースト型に連結された4, 4', 4'' - トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリディン系化合物p型-Si, p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。正孔注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層としての膜厚は、特に制限されないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種類または2種類以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複数構造であってもよい。

#### 【0039】④電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入さ

れた電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。具体例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3(1988) p. 681等に記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269(1988)、特開昭60-696657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に開示されているフレオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に開示されているアントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に開示されている一連の電子伝達性化合物が挙げられる。なお、特開昭59-194393号方法では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができる事が明らかとなった。また、上記オキサジアゾール環の酸素原子とイオウ原子に置換したチアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有したキノキサリン誘導体を挙げることができる。また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的には、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下A1qと略記する)、トリス(5, 7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(以下Znqと略記する)、これらの金属錯体の中心金属が、In, Mg, Cu, Ca, Sn, GaまたはPbに置き代わった金属錯体も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基、スルホン酸基等で置換されているものも好ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。また、正孔注入層と同様に、n型-Si, n型-SiC等の無機半導体も用いることができる。電子注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限されないが、通常は5nm～5μmである。この電子注入層は上述した材料の1種類または2種類以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複数構造であってもよい。

よい。

#### 【0040】⑤電極（陰極）

陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（これを電子注入性金属と称する），合金電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）、インジウム、リチウム/アルミニウム、希土類金属などが挙げられる。好ましくは、電子注入性および電極としての酸化等に対する耐久性を考えると、電子注入性金属とこれにより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物が挙げられる。例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）、リチウム/アルミニウムなどを挙げることができる。この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。有機EL素子を発光体とする多色発光装置では、通常、陽極のパターンラインに対して垂直の陰極パターンラインを形成する。陰極は、通常発光層等の有機化合物の薄膜上に形成するため、ウェットエッチングを行なうフォトリソグラフィー法では有機化合物の劣化が激しく、安定性がない。従って、通常は、上記材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介して陰極のパターンを形成する。ここで、陰電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～1 μm、好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であることが、発光を透過するため、発光の取り出し効率がよく好都合である。

#### 【0041】⑥有機EL素子の作製（例）

以上例示した材料および方法により発光層、陽極、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより、有機EL素子を作製することができる。以下に基板上に陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。まず、適当な基板上に、陽極材料からなる薄膜を1 μm以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して、陽極を作製する。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンドル法、キャスト法、LB法等の方法により行なうことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から、真空蒸着法により形成すること

が好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450°C、真空中 $10^{-7} \sim 10^{-3}$  torr、蒸着速度0.01～50 nm/sec、基板温度-50～300°C、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選択することが好ましい。次に正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて、真空蒸着法、スパッタリング、スピンドル法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じ様な条件範囲の中から選択することができる。次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は、正孔注入層、発光層と同様条件範囲から選択することができる。

【0042】最後に、陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は、金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を成膜時の損傷から守るために、真空蒸着法が好ましい。これまで記載してきた有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することができる。なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5～40 Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になったときのみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0043】2. 透明支持基板

本発明に用いられる透明支持基板としては、たとえば、ガラス板、プラスチック板（ポリカーボネート、アクリル等）、プラスチックフィルム（ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルフィド等）、石英板などの透明な（可視光透過率50%以上）材料であることが好ましい、また、板厚としては、この上に積層する薄厚のガラス板にそり、ゆがみを生じさせることなく、補強できる程度の支持基板であるならば、特に制限はない。

#### 【0044】3. 蛍光体層

本発明に用いられる蛍光体層としては、たとえば、蛍光色素および樹脂、または蛍光色素のみからなり、蛍光色素を樹脂中に溶解または分散させた固体状態のものを挙げることができる。具体的には、近紫外光からは紫色の発光素子の発光から青色発光に変換する蛍光色素としては、1,4-ビス（2-メチルスチリン）ベンゼン（以下Bis-MSB）、トランス-4,4'-ジフェニル

スチルベン（以下DPS）の等スチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン（以下クマリン4）等のクマリン系色素を挙げることができる。次に、青色または青緑色の発光素子の発光から緑色発光に変換する蛍光色素については、たとえば、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノリジノ（9, 9a, 1-gh）クマリン（以下クマリン153）、3-（2'-ベンゾチアゾリル）-7-ジエチルアミノクマリン（以下クマリン6）、3-（2'-ベンズイミダゾリル）-7-N, N-ジエチルアミノクマリン（以下クマリン7）等のクマリン色素、他クマリン色素系染料であるがベーシックイエロー-51、およびソルベントイエロー-11、ソルベントイエロー-116等のナフタルイミド色素を挙げることができる。また、青色から緑色の発光素子の発光から橙色から赤色発光に変換する蛍光色素については、たとえば、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（以下DCMと略記する）等のシアニン系色素、1-エチル-2-（4-（p-ジメチルアミノフェニル）-1, 3-ブタジエニル）-ピリジウム-パークロレート（以下ピリジン1と略記する）等のピリジン系色素、ローダミンB、ローダミン6G等のローダミン系色素、他にオキサジン系が挙げられる。さらに、各種染料（直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料等）も蛍光性があれば可能である。また、前記蛍光色素を樹脂中にあらかじめ練りこんで顔料化したものでもよい。また、これらの蛍光色素又は顔料は、必要に応じて、単独または二種以上を混合して用いてもよい。特に赤色への蛍光変換効率が低いので、上記色素を混合して用いて、発光から蛍光への変換効率を高めることもできる。一方、樹脂は、透明な（可視光50%以上）の材料が好ましい。たとえば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂（高分子）が挙げられる。なお、蛍光体層を平面的に分離配置するために、フォトリソグラフィー法が適用できる透明な感光性樹脂も選ばれる。たとえば、アクリル酸系、メタクリル酸系、ポリケイ皮酸ビニル系、環ゴム系等の反応性ビニル基を有する光硬化型レジスト材料が挙げられる。また、印刷法を用いる場合には、透明な樹脂を用いた印刷インキ（メジウム）が選ばれる。たとえば、ポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂のモノマー、オリゴマー、ポリマー、また、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を用いることができる。蛍光体層が主に蛍光色素か

らなる場合は、所望の蛍光体層パターンのマスクを介して真空蒸着またはスパッタリング法で成膜され、一方、蛍光色素と樹脂からなる場合は、蛍光色素と上記樹脂およびレジストを混合、分散または可溶化させ、スピンドルコート、ロールコート、キャスト法等の方法で製膜し、フォトリソグラフィー法で所望の蛍光体層パターンでパターニングしたり、スクリーン印刷等の方法で所望の蛍光体層パターンでパターニングするのが一般的である。蛍光体層が蛍光色素または、蛍光色素および樹脂からなるものの膜厚は、有機EL素子の発光を十分に吸収し、蛍光を発生する機能を妨げるものでなければ制限はなく、通常蛍光色素により若干異なるが、10nm～1mm程度が適当である。また、特に蛍光体層が蛍光色素と樹脂からなるものは、蛍光色素の濃度が、蛍光の濃度消光を起こすことなく、かつ、有機EL素子の発光を十分吸収できる範囲であればよい。蛍光色素の種類によるが、使用する樹脂に対して1～10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>/kg程度が適当である。なお、特に赤色への蛍光変換効率が低いので、緑色と赤色の蛍光体層を重ねて効率をあげることも可能である。

【0045】4. 透明かつ電気絶縁性無機酸化物層

本発明に用いられる透明かつ電気絶縁性無機酸化物層は、例えば、蒸着またはスパッタリング、ディピング等で蛍光体層上または後述する蛍光体保護層もしくは透明な接着層上に積層することによって形成することができる。なお、この透明かつ電気絶縁性無機酸化物層は、単層であっても、二層以上の複層であってもよい。たとえば、二層とすることによって、下層の無機酸化物層（例えばソーダー石灰ガラスなど）からの無機イオンの溶出を上層の無機酸化物層で抑え、溶出イオンから有機EL素子を保護することができる。その材料としては、酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）、酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）、酸化イットリウム（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化ゲルマニウム（GeO<sub>2</sub>）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化マグネシウム（MgO）、酸化カルシウム（CaO）、ほう酸（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化ストロンチウム（SrO）、酸化バリウム（BaO）、酸化鉛（PbO）、ジルコニア（ZrO<sub>3</sub>）、酸化ナトリウム（Na<sub>2</sub>O）、酸化リチウム（Li<sub>2</sub>O）、酸化カリウム（K<sub>2</sub>O）等を挙げることができるが、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化チタンが、その層（膜）の透明性が高く、その製膜温度が比較的低温（250℃以下）であり、蛍光体層または保護層をほとんど劣化させないので好ましい。また、透明かつ電気絶縁性無機酸化物層として、ガラス板、または、上記の酸化シリコン、酸化アルミニウム、および酸化チタン等からなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したガラス板の場合は、蛍光体層上または保護層上に張り合わせるだけの低温（150℃以下）操作が可能であり、蛍光体層上また

は保護層を全く劣化させないのでより好ましい。また、ガラス板は、特に水蒸気、酸素またはモノマー等の劣化ガスを遮断する効果が大きい。ガラス板の組成としては、表1または表2に示すものを挙げることができる。特に、ソーダー石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミニケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸ガラス等を挙げることができる。なお、ここで電気絶縁性無機酸化物層は、その組成として、無機酸化物を主に含むものであればよく、窒化物（例えば $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）が含まれていてもよい。透明かつ電気絶縁性無機酸化物層の膜厚は、有機EL素子の発光を妨げないものであれば特に制限はないが、本発明では、0.01 μm以上200 μm以下が好ましい。ガラス板、または、上記の酸化シリコン、酸化アルミニウム、および酸化チタン等からなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したガラス板は、板ガラスの精度、強度上、1 μm以上200 μm以下が好ましい。なお、ここで、透明かつ電気絶縁性無機酸化物層の膜厚が、0.01 μm未満であると、無機酸化物粒子の単層膜に近づき、蛍光体層または保護層の有機物から発生する水蒸気、酸素またはモノマー等の劣化ガスを遮断することが困難となり、膜厚が200 μmを超えると、蛍光体層の精細度にもよ

10

20

るが、有機EL素子の発光が蛍光体層とのギャップから漏れだし、多色発光の視野角を狭めて、多色発光装置の実用性を低下させることがある。さらに、ガラス板を含めた無機酸化物が好ましいのは、具体的に有機EL素子の透明電極として、通常よく使われるITO（インジウム錫酸化物）等の無機の導電性透明材料を用いることができるためであり、また相互の親和性がよく密着性がよいこと等のためである。ここで、有機EL素子の発光寿命を低下させるものとして水蒸気、酸素またはモノマー等の有機物のガスが問題となるが、本発明に用いられる透明かつ電気絶縁性無機酸化物層は、その物性として、水蒸気、酸素またはモノマー等の有機物のガスを発生させる要因を保有していないこと、および外部からの侵入を遮断し得ることが要求される。具体的には、特に無機酸化物層中に含まれている水が熱分析（示差熱分析DTA、示差操作熱量測定DSC）により、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素の無機酸化物層に対するガス透過係数が、JIS K 7126の気体透過度試験方法により、それぞれ $10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cc mHg}$ 以下であれば、黒点の発生などによる有機EL素子の発光寿命の低下を抑制することができる。

【0046】

【表1】

27

ガラス組成系	
1) $R_2O - R' O - SiO_2$	
• $Na_2O - CaO / MgO - SiO_2$	(ソーダ石灰ガラス)
• $Na_2O / K_2O - BaO / SrO - SiO_2$	
• $Na_2O / K_2O - CaO / ZnO - SiO_2$	
2) $R_2O - PbO - SiO_2$	
• $K_2O / Na_2O - PbO - SiO_2$	(鉛ガラス)
3) $R_2O - B_2O_3 - SiO_2$	
• $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$	(ホウケイ酸ガラス)
• $K_2O - B_2O_3 - SiO_2$	
4) $R' O - B_2O_3 - SiO_2$	
• $PbO - B_2O_3 - SiO_2$	
• $PbO / ZnO - B_2O_3 - SiO_2$	
• $PbO - B_2O_3 - SiO_2 + (フラー)$	
• $ZnO - B_2O_3 - SiO_2$	
5) $R' O - Al_2O_3 - SiO_2$	
• $CaO / MgO - Al_2O_3 - SiO_2$	(アルミニオケイ酸塩ガラス)
• $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$	
• $PbO / ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$	
6) $R_2O - Al_2O_3 - SiO_2$	
• $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$	
• $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$	
7) $R' O - TiO_2 - SiO_2$	
• $BaO - TiO_2 - SiO_2$	
8) $R_2O - ZrO_2 - SiO_2$	
• $Na_2O / Li_2O - ZrO_2 - SiO_2$	
9) $R' O - P_2O_5 - SiO_2$	
• $CaO - P_2O_5 - SiO_2$	
10) $R' O - SiO_2$	
• $CaO / BaO / PbO - SiO_2$	
11) $SiO_2$	
12) $R_2O - R' O - B_2O_3$	
• $Li_2O - BeO - B_2O_3$	
13) $R' O - R_2' O_3 - B_2O_3$	
• $CaO / BaO - Al_2O_3 - B_2O_3$	
• $CaO / PbO - Lu_2O_3 - B_2O_3$	
14) $R_2O - Al_2O_3 - P_2O_5$	
• $K_2O - Al_2O_3 - P_2O_5$	
15) $R' O - Al_2O_3 - P_2O_5$	
• $BaO / CaO - Al_2O_3 - P_2O_5$	
• $ZnO - Al_2O_3 - P_2O_5$	

28

$R'$  : 1価の元素  
 $R'$  : 2価の元素  
 $R'$  : 3価の元素

【0047】

【表2】

区分	組成物 (主として1~3成分系として表わす)
1 単純酸化物	$\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{As}_2\text{O}_3$
2 ケイ酸塩	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ , $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
3 ホウ酸塩	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$
4 リン酸塩	$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$
5 ゲルマン酸塩ガラス	$\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ $\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ , $\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$
6 タングステン酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3$
7 モリブデン酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ , $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$
8 テルル酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$
9 ホウケイ酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
10 アルミニノケイ酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
11 アルミニノホウ酸塩	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$
12 アルミニノホウケイ酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
13 フッ化物	$\text{BeF}_2$ , $\text{NaF}-\text{BeF}_2$ $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{ThF}_4$ , $\text{GdF}_3-\text{BaF}_2-\text{ZrF}_4$
14 フツリン酸塩	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3-\text{AlF}_3-\text{NaF}-\text{CaF}_2$
15 オキシハロゲン化物	$\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgI}-\text{P}_2\text{O}_5$
16 オキシナイトライド	$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}-\text{SiO}_2$

## 【0048】5. 荧光体保護層（透明平坦膜）

本発明において、必要に応じて用いられる発光体保護層（透明平坦膜）は、発光体層または必要に応じて配置するカラーfiltrタ（ブラックマトリックスを含む）の膜厚段差（凹凸）を平坦化するのみならず、さらに積層する接着剤により発光体層が溶解侵食されないように保護するために用いられる。その材料としては、透明な（可視光50%以上）材料であることが好ましい。具体的には、光硬化型樹脂および/または熱硬化型樹脂のように、アクリレート系、メタクリレート系の反応性ビニル基を有するものを挙げることができる。また、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂のモノマー、オリゴマー、ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を挙げることができる。発光体保護層は、上記材料を、液状の場合はスピンドル、ロールコート、キャスト法等の方法で製膜し、光硬化型樹脂は紫外線照射後必要に応じて熱硬化させ、熱硬化

化型は製膜後そのまま熱硬化させる。フィルム状の場合は、そのまま、粘着剤を塗布して貼着してもよい。発光体保護層の厚さは、0.5  $\mu\text{m}$ から100  $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、発光体層と有機EL素子のギャップによる有機EL素子の発光漏れを限りなく低減する（視野角の向上）ため、なるべく膜厚を小さくすることが好ましい。しかしながら、膜厚を小さくし過ぎると、接着剤の種類によっては、発光体の保護効果がなくなる。

## 【0049】6. 透明接着層

本発明において必要に応じて用いられる透明接着層は、40 透明支持基板上に発光体層（必要に応じてカラーfiltrタ、ブラックマトリックス、保護層を含む）を形成した基板と、特に無機酸化物層としてガラス板とを用いた場合に用いることが好ましい。この透明接着層に用いられる接着剤としては、少なくとも有機EL素子の発光が透過する部分では、透明な（可視光50%以上）材料が好ましい。具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化および熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系などの熱および化学硬化型（二液混合）

を挙げることができる。接着剤の粘度としては低粘度（約100 c p以下）のものが張り合わせ時に気泡がかみこまず、均一に張り合わせが可能であるが、場合によっては蛍光体層を溶解侵食するので、蛍光体上に前記保護層を積層する必要がある。高粘度（約100 c p以上）のものは、蛍光体を溶解侵食しにくく蛍光体保護層が不要の場合があるが、逆に張り合わせ時に気泡がかみこみ、均一な張り合わせが難しくなる。従って、接着剤の性質によって、蛍光体保護層の要不を選択すればよい。接着剤は、蛍光体層（必要に応じてカラーフィルタ、ブラックマトリックス、保護層を含む）を形成した基板上にスピンドルコート、ロールコート、キャスト法等の方法で製膜し、有機EL素子の透明電極を形成した、又は透明電極を形成する予定のガラス板、または酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したものを、それぞれの接着剤の処方に従って、光（紫外線）、熱（150°C程度まで）、化学混合等にて接着させる。接着剤の厚さは、0.1 μmから200 μm程度が好ましく、蛍光体層と有機EL素子のギャップによる有機EL素子の発光漏れを限なく低減する（視野角の向上）ため、なるべく膜厚を小さくすることが好ましい。しかしながら、膜厚を小さくし過ぎると、蛍光体層間の凹凸により、均一な張り合わせが難しい場合がある。

【0050】7. カラーフィルタおよびブラックマトリックス

本発明において必要に応じて用いられるカラーフィルタおよびブラックマトリックスは、たとえば、公知の材料を選んで、フォトリソグラフィー法または印刷法等の方法で所望の位置に所望のパターニングを行うことによって形成することができる。

【0051】上記のように構成されているから、下層の蛍光体層または保護層などの有機物にもともと微量に吸着もしくは含まれている、または有機EL素子の発光時の熱により蛍光体層又は保護層から発生すると考えられる水蒸気、酸素またはモノマー等のガスを膜厚0.01～200 μmの無機酸化物層が遮断し、有機EL素子の劣化要因を低減することができる。特に無機酸化物層をガラス板とすると、一層、劣化ガスの遮断効果が大きい。その結果、多色発光装置の均一な保存または発光寿命を向上させることができる。また、無機酸化物層の膜厚を200 μmを以下とすることによって、多色発光装置の精細度にもよるが、実用レベルでは、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光が所望の蛍光体層以外の発光体層に吸収して不要の発光色で発光したり、発光体層の隙間から漏れることが低減され、所望の発光色を得ることが可能となり、結果的には、多色発光の視野角が向上する。また、無機酸化物層と透明電極（通常ITO：インジウム錫酸化物）は有機物に比べて密着性がよく、

透明電極のパターニング（通常フォトリソグラフィー法）も容易となる。さらに、無機酸化物層の蛍光体層側界面に透明な接着層を配置することにおいては、特に有機EL素子の透明電極の蛍光体層側界面の無機酸化物層がガラス板の場合に、有機EL素子と蛍光体層との密着性を高めて一体化する。また接着層と蛍光体層の間に透明な蛍光体保護膜を配置すると、蛍光体層が接着層の接着剤で溶解侵食されるのを保護する。さらに、この蛍光体保護膜により、平面的に分離配置した蛍光体層の膜厚段差を緩和し、蛍光体層上の無機酸化物層の歪を低減して、無機酸化物層または透明電極のクラック等の欠陥を低減する。一方、製造法としては、1 μm以上200 μm以下の薄厚のガラス板を無機酸化物層として用いた場合、薄膜ガラス板が機械的に脆く、そり、ゆがみがおこりやすくなるため、このガラス板上に直接有機エレクトロルミネッセンス素子を安定して作製することが困難である。従って、蛍光体層、蛍光体保護膜等を積層した透明支持基板上にこの薄厚ガラス板を接着層を介して接合させ、さらに有機エレクトロルミネッセンス素子を順次積層して、安定して多色発光装置を製造することができる。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【実施例1】100 mm×100 mm×1.1 mmのガラス基板（コーニング7059）上に0.03 mol/kg（固形分中）の濃度のクマリン6/ポリ塩化ビニル樹脂（分子量20,000）をシクロヘキサンに溶かしたインキ（粘度8,000 c p）を用いて、1.4 mmライン3.1 mmギャップのストライプパターンが得られるスクリーン版を介してスクリーン印刷し、120°Cでベークして1.5 μm膜厚の蛍光体層Aのパターンを得た。次に43%（固形分中）のローダミン含有顔料/ポリ塩化ビニル樹脂（分子量20,000）をシクロヘキサンに溶かしたインキ（粘度8,000 c p）を用いて、1.4 mmライン3.1 mmギャップのストライプパターンが得られるスクリーン版を介し、蛍光体層Aパターンからストライプの垂直方向に1.5 mmずらしてスクリーン印刷し、120°Cでベークして20 μm膜厚の蛍光体層Bのパターンを得た。この蛍光体層パターニング基板上全面にポリビニルアルコール（分子量50,000）の20%水溶液をスピンドルコートし、80°Cでベークして5 μm膜厚の透明な保護膜を得た。次に、メタクリレート系オリゴマーの光硬化型透明接着剤（スリーボンド社製：3102）を保護膜上にキャスティングし、0.12 μm膜厚、20 Ω/□のITO（透明電極）を全面（ベタ）成膜した100 mm×100 mm×50 μm厚のガラス板（ホウケイ酸ガラス）のガラス面を張り合わせ、3000 mJ/cm<sup>2</sup> (365 nm) の紫外線をITO面より露光させ、さらに80°Cでベーク

した。次に、ITO上に、ノボラック/キノンジアジド系のポジ型レジスト（富士ハントエレクトロニクス社製ノロジー社製：HPR204）をスピンドルコートして積層し、80°Cでベーク後、基板をプロキシミティー露光機にセットし、1.2mmライン、0.3mmギャップのストライプパターンが得られるマスクを蛍光体A、Bに位置合わせてから、そのマスクを介して、100mJ/cm<sup>2</sup> (365nm)で露光した。さらに、2.38%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）で現像後、130°Cでポストベーク後、臭化水素酸水溶液で露出したITO膜をエッティングし、最後にポジ型レジストを剥離して有機EL素子の陽極となるITO膜パターンを得た。次に、この基板をIPA洗浄、UV洗浄した後、蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定した。蒸着源は、モリブデン製の抵抗加熱ポートに正孔注入材料としてMTDATAおよびNPD、発光材料としてDPVBi、電子注入材料としてAlqをそれぞれ仕込み、陰極（電極）の第二金属としてAgをタンゲステン製フィラメントに、陰極の電子注入性金属としてMgをモリブデン製ポートに装着した。その後、真空槽を5×10<sup>-7</sup> torrまで減圧後、以下の順序で順次積層していった。正孔注入層から陰極まで途中で真空を破らず一回の真空引きでおこなった。まず、正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚200nm、NPDを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nm、発光層としてはDPVBiを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚50nm、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nm、陰極としては、陽極ITOストライプパターンに対し垂直で、4mmライン、0.5mmギャップのストライプパターンになるようなマスクを介して、MgとAgを同時に蒸着した。すなわち、Mgは、蒸着速度1.3~1.4nm/s、Agは、蒸着速度0.1nm/sで膜厚を200nmとした。このようにして、図3に示す有機EL多色発光装置を作製し、直流8Vの電圧を陽極と陰極に印加すると、電圧を印加した陽極と陰極の交差部分が発光し、蛍光体層のない部分から見える光の発光輝度は、100cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標（JIS Z 8701）はx=0.15、y=0.15で青色の発光がでていることを確認した。一方、蛍光体層Aから見える光の発光輝度は、120cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.28、y=0.62で黄味がかった緑色（イエロイッシュグリーン）の発光がでていることを確認した。また、蛍光体層Bから見える光の発光輝度は、30cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.60、y=0.31で赤色の発光がでていることを確認した。以上のように有機EL多色発光装置を作製し、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機EL素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、±60°であり、実用上問題とならないレベルであった。

発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、±60°であり、実用上問題とならないレベルであった。なお、本実施例に用いた50μm厚のガラス基板の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素のガラス基板に対するガス透過係数は、それぞれ10<sup>-13</sup>cc·cm/cm<sup>2</sup>·s·cmHg以下であった。

【0053】[実施例2] 実施例1で作製した蛍光体層A、Bパターン基板上にメタクリレート系オリゴマーの光硬化型透明接着剤（スリーボンド社製3112）をキャスティングし、0.12μm膜厚、20Ω/□のITOを全面（ベタ）成膜した100mm×100mm×50μm厚のガラス板（ホウケイ酸ガラス）のガラス面を張り合わせ、3000mJ/cm<sup>2</sup> (365nm)の紫外線をITO面より露光させ、さらに80°Cでベークした。以下、実施例1と同一の条件でITOのパターン、有機EL素子を作製し、図2に示す有機EL多色発光装置を作製した。この多色発光装置も、実施例1と同一輝度、色度を得、さらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機EL素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、±55°であり、実用上問題とならないレベルであった。

【0054】[実施例3] 100mm×100mm×1.1mmのガラス基板（コーニング7059）上にカーボンブラック含有光硬化型レジスト（富士ハントエレクトロニクス社製：CK2000）をスピンドルコートし、80°Cでベーク後、さらにポリビニルアルコールの酸素遮断膜（富士ハントエレクトロニクス社製：CP）をスピンドルコートし、80°Cでベークした。次に、基板をプロキシミティー露光機にセットし、0.3mmライン、1.2mmギャップのストライプパターンが得られるマスクを介して、100mJ/cm<sup>2</sup> (365nm)で露光した。さらに1N炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200°Cでポストベークして、ブラックマトリックスを得た。次に、銅フタロシアニン含有光硬化型レジスト（富士ハントエレクトロニクス社製：CB2000）をスピンドルコートし、80°Cでベーク後、さらにポリビニルアルコールの酸素遮断膜（富士ハントエレクトロニクス社製：CP）をスピンドルコートし、80°Cでベークした。次に、基板をプロキシミティー露光機にセットし、1.4mmライン、3.1mmギャップのストライプパターンが得られるマスクを介し、ブラックマトリックスのギャップにパターンが埋め込まれるように位置合わせて、100mJ/cm<sup>2</sup> (365nm)で露光した。さらに1N炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200°Cでポストベークして、青色カラーフィルタを得た。このブラックマトリックスおよび青色カラーフィルタ付き基板上に、実施例1と同一条件で、蛍光体層A、Bを青色カラーフィルタ

以外の部分に、ブラックマトリックスのギャップに位置合わせしてクリーン印刷し、実施例1と同一の50μm厚のITO成膜ガラス板を張り合わせ、ITOのパターニングをおこなった。次に、この基板IPA洗浄、UV洗浄した後、蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定した。蒸着源は、モリブデン製の抵抗加熱ポートに正孔注入材料としてMTDATAおよびNPD、発光材料としてDPVBi、ドーパントとしてDPAVB、電子注入材料としてAlqをそれぞれ仕込み、陰極の第二金属としてAgをタンクステン製フィラメントに、陰極の電子注入性金属としてMgをモリブデン製ポートに装着した。その後、真空槽を $5 \times 10^{-7}$  torrまで減圧後、以下の順序で順次積層していった。正孔注入層から陰極まで途中で真空を破らず一回の真空引きでおこなった。まず正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚200nm、NPDを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nm、発光層としてはDPVBiを蒸着速度0.1~0.3nm/s、DPAVBを蒸着速度0.05nm/sで同時蒸着して併せて膜厚40nm（ホスト材料に対するドーパントの重量比は、1.2から1.6）とし、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nm、陰極としては、陽極ITOストライプパターンに対し垂直とし、4mmライン、0.5mmギャップのストライプパターンになるようなマスクを介して、MgとAgを同時蒸着した。すなわち、Mgは、蒸着速度1.3~1.4nm/s、Agは、蒸着速度0.1nm/sで膜厚を200nmとした。このようにして、図5に示す有機EL多色発光装置を作製し、直流8Vの電圧を陽極と陰極に印加すると、電圧を印加した陽極と陰極の交差部分が発光し、青色カラーフィルタから見える光の発光輝度は、35cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標（JIS Z 8701）はx=0.14、y=0.12で青色の発光がでていることを確認した。一方、蛍光体層Aから見える光の発光輝度は、120cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.28、y=0.62で黄味がかった緑色（イエロイッシュグリーン）の発光がでていることを確認した。また、蛍光体層Bから見える光の発光輝度は、30cd/m<sup>2</sup>、ICE色度座標はx=0.60、y=0.31で赤色の発光がでていることを確認した。以上のように有機EL多色発光装置を作製し、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、単色発光時に混色を確認できない範囲の視野角は、±70°であり、実用上問題にならないレベルであった。

【0055】[実施例4] 実施例1で作製した蛍光体層A、Bパターニング基板上にメタクリリート系光硬化型樹脂（新日鉄化学社製：V259PA）をスピンドルコートし、80°Cでベークし、さらに300mJ/cm<sup>2</sup> (3

65nm)の紫外線を露光し、さらに150°Cでベークして、5μm厚さの透明な保護膜を積層した。次いで、酸化シリコンを180°Cで加熱した基板上にスパッタリング装置により0.01μm膜厚で全面に積層し、次いで、ITOも基板を180°Cで加熱しながらスパッタリング装置により、0.12μm膜厚、20Ω/□で全面（ベタ）成膜した。以下、実施例1と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図4に示す有機EL多色発光装置を作製し、実施例1と同一輝度、色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機EL素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、ほぼ±90°であり、実用上問題とならないレベルであった。なお、本実施例に用いた0.01μm膜厚の酸化シリコン膜の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素の酸化シリコン膜に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13}$ cc·cm/cm<sup>2</sup>·s·cmHg以下であった。

【0056】[実施例5] 実施例1で作製した蛍光体層A、Bパターニング基板上に、180°Cで加熱しながら、酸化アルミニウムをスパッタリングにより0.01μm膜厚で全面に積層し、次いで、ITOも基板を180°Cで加熱しながらスパッタリング装置により、0.12μm膜厚、20Ω/□で全面（ベタ）成膜した。以下、実施例1と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図1に示す有機EL多色発光装置を作製し、実施例1と同一輝度、色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機EL素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、ほぼ±90°であり、実用上問題とならないレベルであった。なお、本実施例に用いた0.01μm膜厚の酸化アルミニウム膜の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素の酸化アルミニウム膜に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13}$ cc·cm/cm<sup>2</sup>·s·cmHg以下であった。

【0057】[実施例6] 実施例1で作製した蛍光体層A、Bパターニング基板上に、180°Cで加熱しながら、酸化チタンをスパッタリングにより0.01μm膜厚で全面に積層し、次いで、ITOも基板を180°Cで加熱しながらスパッタリング装置により、0.12μm膜厚、20Ω/□で全面（ベタ）成膜した。以下、実施例1と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図1に示す有機EL多色発光装置を作製し、実施例1と同一輝度、色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機EL素子の

発光(単色)の漏れを確認できない範囲の視野角は、ほぼ $\pm 90^\circ$ であり、実用上問題とならないレベルであった。なお、本実施例に用いた $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚の酸化チタン膜の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素の酸化チタン膜に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13}\text{ c c}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$ 以下であった。

【0058】[実施例7] 実施例1で作製した蛍光体層A, Bパターン上に保護膜を積層した基板上に、メタクリレート系オリゴマーの光硬化型接着剤(スリーボンド社製:3102)をキャスティングし、 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のガラス基板(ソーダー石灰ガラス)に $0.05\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚の酸化チタン、 $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚のITOを順次全面(ベタ)スパッタリング成膜した基板のガラス面を張り合わせ、 $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ (365nm)の紫外線をITO面より露光させ、さらに $80^\circ\text{C}$ でベークした。以下、実施例1と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図6に示す有機EL多色発光装置を作製し、実施例1と同一輝度、色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生する黒点も少なく、均一な発光を維持していた。また、有機EL素子の発光(単色)の漏れを確認できない範囲の視野角は、 $\pm 60^\circ$ であり、実用上問題とならないレベルであった。なお、本実施例に用いた $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚の酸化チタンを成膜した $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のガラス基板の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素の酸化チタンを製膜したガラス基板に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13}\text{ c c}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$ 以下であった。

【0059】[比較例1] (無機酸化物層がない場合) 実施例1で作製した蛍光体層A, Bパターン基板上にメタクリレート系光硬化型樹脂(新日鉄化学社製:V259PA)をスピンドルコートし、 $80^\circ\text{C}$ でベークし、さらに $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ (365nm)の紫外線露光し、さらに $150^\circ\text{C}$ でベークして、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚さの透明な保護膜を積層した。次いで、 $180^\circ\text{C}$ で加熱した基板上にスパッタリング装置によりITOを $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚、 $20\text{ }\Omega/\square$ で全面(ベタ)成膜した。以下、実施例1と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、有機EL多色発光装置を作製した。実施例1とほぼ同一輝度と色度を得たが、二週間、窒素気流下で保存すると、同条件で蛍光体層のない部分から見える有機EL素子の発光輝度は、 $20\text{ cd}/\text{m}^2$ まで低下し、劣化に伴う黒点が数多く発生し、明らかに問題となった。なお、本比較例に用いた $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚の酸化シリコン膜の水分含有量は、0.1重量%以下であったが、水蒸気または酸素 $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚のシリコン酸化膜に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13}\text{ c c}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$ 以上であった。

【0060】[比較例2] (無機酸化物層の膜厚が0.

$005\text{ }\mu\text{m}$ )

実施例1で作製した蛍光体層A, Bパターン基板上にメタクリレート系光硬化型樹脂(新日鉄化学社製:V259PA)をスピンドルコートし、 $80^\circ\text{C}$ でベークし、さらに $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ (365nm)の紫外線露光し、さらに $150^\circ\text{C}$ でベークして、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚さの透明な保護膜を積層した。次いで、酸化シリコンを $180^\circ\text{C}$ で加熱した基板上にスパッタリング装置により $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚で全面に積層し、さらに $180^\circ\text{C}$ で加熱しながらスパッタリング装置により $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚、 $20\text{ }\Omega/\square$ のITOを全面(ベタ)成膜した。以下、実施例1と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、有機EL多色発光装置を作製した。実施例1とほぼ同一輝度と色度を得たが、二週間、窒素気流下で保存すると、同条件で蛍光体層のない部分から見える有機EL素子の発光輝度は、 $20\text{ cd}/\text{m}^2$ まで低下し、劣化に伴う黒点が数多く発生し、明らかに問題となった。なお、本比較例に用いた $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚の酸化シリコン膜の水分含有量は、0.1重量%以下であったが、水蒸気または酸素 $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚のシリコン酸化膜に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13}\text{ c c}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$ 以上であった。

【0061】[比較例3] (無機酸化物層(板ガラス)の厚みが $300\text{ }\mu\text{m}$ )

実施例1で作製した蛍光体層A, Bパターンおよび蛍光体保護膜、接着層を順次積層した基板上に、 $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚、 $20\text{ }\Omega/\square$ のITOを全面(ベタ)成膜した $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 300\text{ }\mu\text{m}$ 厚のガラス板(ホウケイ酸ガラス)のガラス面を張り合わせ、 $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ (365nm)の紫外線をITO面より露光し、さらに $80^\circ\text{C}$ でベークした。以下、実施例1と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、有機EL多色発光装置を作製した。実施例1とほぼ同一輝度と色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生する黒点も少なく、均一な発光を維持していたが、有機EL素子の発光(単色)の漏れを確認できない範囲の視野角は、ほぼ $\pm 30^\circ$ であり、通常見える範囲に、発光色が異なって見える部分(角度)があり、実用上問題となった。

【0062】[比較例4] (ゾルゲルガラス技法による保護膜(平面化層))

実施例1で作製した蛍光体層A, Bパターン基板を、10重量%のテトラエトキシシラン(Si(O<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)と1重量%の塩酸を含む水-エタノール(容量比1:2)の混合液中に浸漬し、基板をゆっくり引き上げて、蛍光体層A, Bパターン上に酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)ゾルがディップコーティングされた基板を作製した。次に、基板を $400^\circ\text{C}$ で加熱して酸化シリコンをゲル化させ、蛍光体層A, Bパターン上にガラス状の保

護膜を積層したが、明らかに蛍光体層A, Bパターンが黒色化(炭化)して劣化していることがわかった。そこで、基板を180°Cで加熱して酸化シリコンをゲル化させ、蛍光体層A, Bパターン上にガラス状の保護膜(膜厚0.2μm)を積層した。次に、ITO基板を180°Cで加熱しながらスパッタリング装置により、0.12μm膜厚、20Ω/□で全面(ベタ)成膜した。以下、実施例と同一の条件でITOパターニング、有機EL素子を作製し、図7に示す有機EL多色発光装置を作製し、実施例1と同一輝度、色度を得た。ところが、二週間、窒素気流下で保存すると、同条件で蛍光体層のない部分から見える有機EL素子の発光輝度は5cd/m<sup>2</sup>まで低下し、劣化に伴う黒点が数多く発生し、明らかに問題となった。なお、本比較例に用いた0.2μm膜厚のゾルゲル酸化シリコン膜の水分含有量は、1.5重量%であり、水蒸気または酸素のゾルゲル酸化シリコン膜に対するガス透過係数は、それぞれ10<sup>-13</sup>cc·cm<sup>2</sup>·s·cmHg以上であり、ゾルゲルガラス技術による保護膜は不適当であることがわかった。

## 【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、優れた発光寿命を有するとともに、優れた視野角特性を有する有機EL素子を用いた多色装置を提供することができる。また、この多色発光装置を安定に、効率よく製造する方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多色発光装置の一実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図2】本発明の多色発光装置の、透明接着層を用いた他の実施例を模式的に示す概略断面図である。

10 【図6】本発明の多色発光装置の透明接着層および透明蛍光体保護層、透明絶縁性無機酸化物層を2層用いた他の実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図7】従来の多色発光装置の例を模式的に示す概略断面図である。

## 【符号の説明】

1 有機EL素子

1a 透明電極

1b 有機物層

1c 電極

2 透明支持基板

3 蛍光体層

3R 赤色変換蛍光体層

3G 緑色変換蛍光体層

4 透明絶縁性無機酸化物層

5 蛍光体保護層

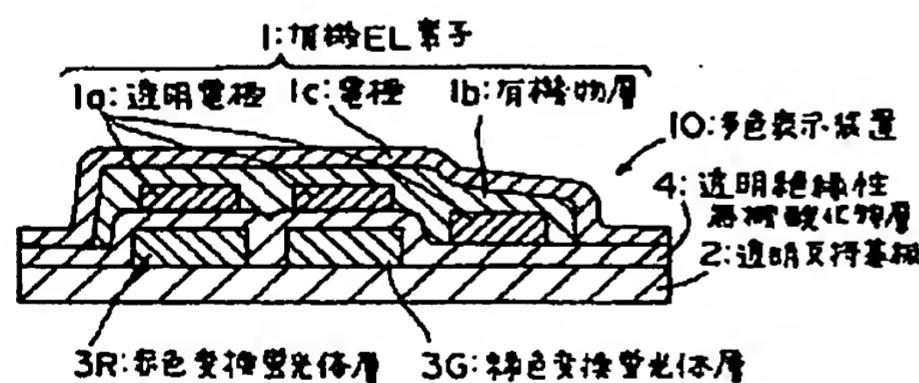
6 透明接着層

7 カラーフィルタ

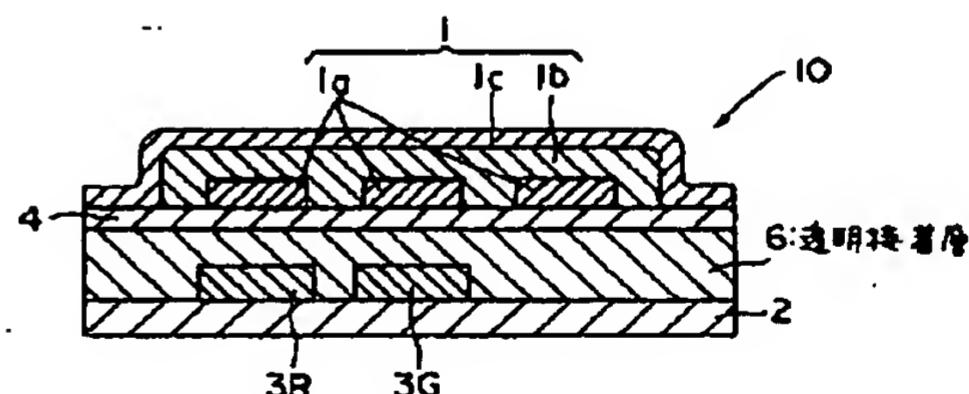
8 ブラックマトリックス

10 多色発光装置

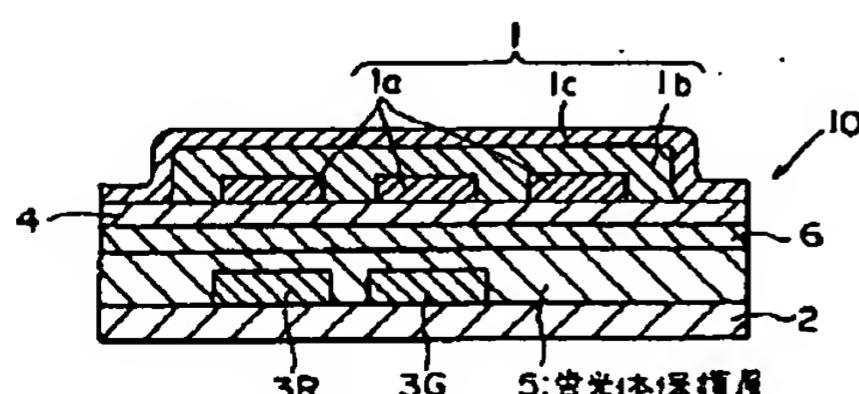
【図1】



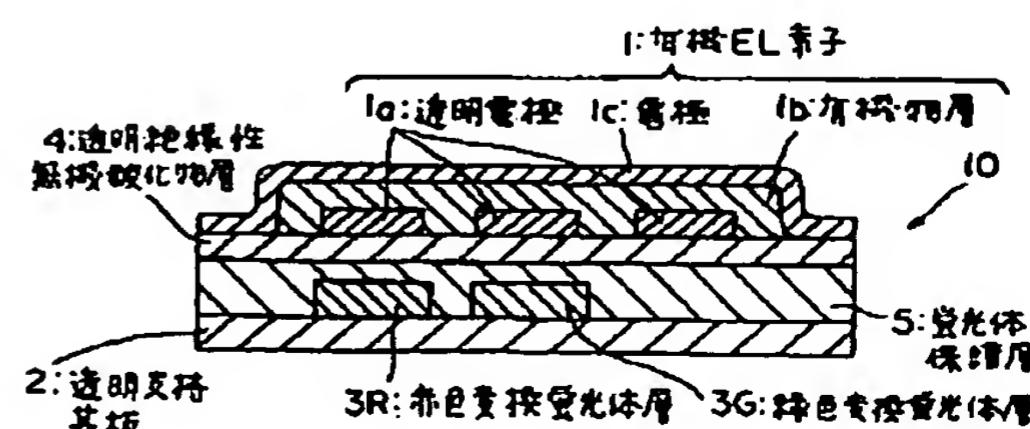
【図2】



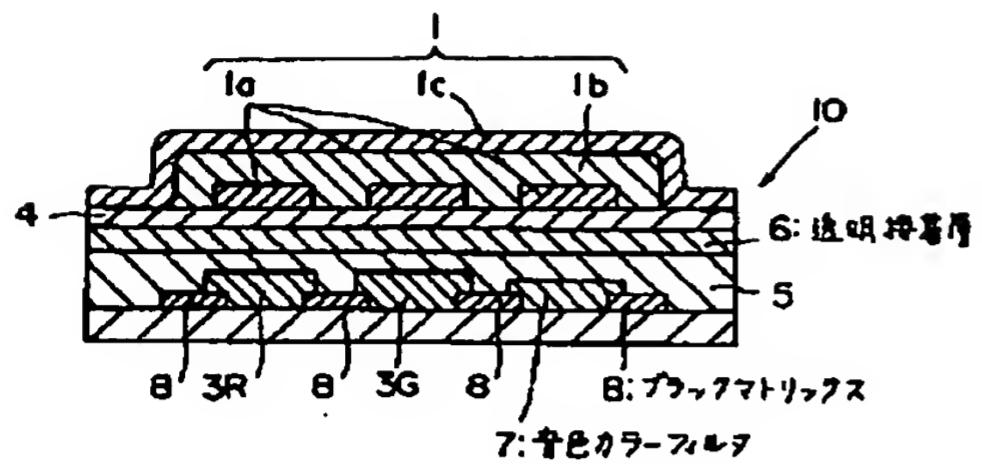
【図3】



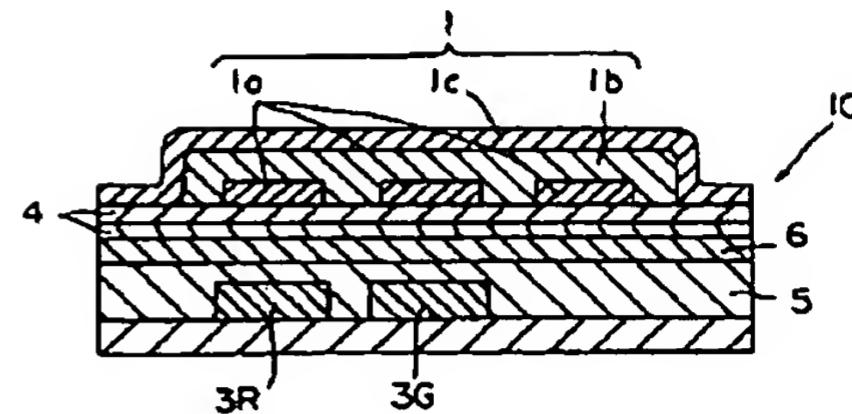
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

